



TITLE:

# 鐵混合觸媒に関する二三の研究

AUTHOR(S):

瀬谷, 克巳

---

CITATION:

瀬谷, 克巳. 鐵混合觸媒に関する二三の研究. 物理化學の進歩 1937, 11(5): 415-421

ISSUE DATE:

1937-10-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46114>

RIGHT:

## 鐵混合觸媒に関する二三の研究

瀬 谷 克 己

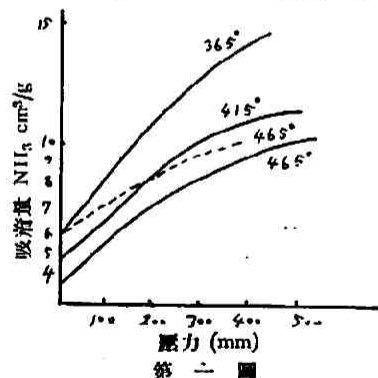
助觸媒作用に就ては既に川北氏\* により紹介せられてゐるが尙最近の二三の研究を御紹介しやうと思ふ。

アムモニア合成並びに分解に於て鐵觸媒に含まれた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の役割は表面 Sintering の防止或は鐵分子の大きな Clustering の生成を防ぎ、觸媒表面を安定ならしむる擔體としてであつて後述の助觸媒の特異の機能は無視されて來た。混合觸媒に於ては促進剤の影響により吸着能の變化が少なからず起ることがある。故に鐵觸媒の收着能に對する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の影響は興味あることである。

### [I] 混合觸媒の收着能<sup>1)</sup>

Kagan 及び Morosow 等は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  を含む鐵觸媒の特有なる吸着能に就て研究した。

i) 最初鐵觸媒のアムモニア吸着に際して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の役目を説明するために純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に對するアムモニア收着を高温度に於て測定した。之は前に Nikitin<sup>2)</sup> が  $+14^\circ\text{C}$  と  $-20^\circ\text{C}$  でやつてをり、 $+14^\circ\text{C}$  では可なりの收着が起るが吸着熱は一定でないことを見てゐる。Morosow の實驗結果では  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  に於けるアムモニアの收着は非常に著しく温度の上昇と共に減少する。又  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を實驗前に高温度で熱處理すると、吸着能は少し低下するが未だ可なり高く安定となる。 $700^\circ\text{C}$  ではアムモニアの脱着が徐々に進行する。



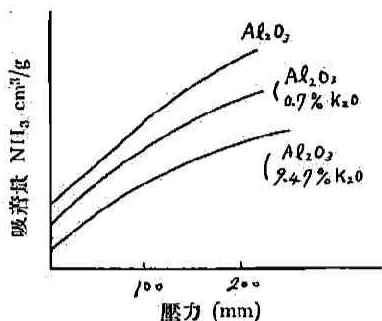
第二圖

第一圖は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による吸着等溫線で壓力零附近に於て可なりの吸着を示し、壓力の増加によつても餘り増さぬ。この壓力範圍内では吸着等溫式は Freundlich の式に従ふ。瓦斯の大部分は最初の 1 分間に吸着されその後は餘り吸着されず 1~2 時間の後に平衡に達する。脱着に關しては即ち  $465^\circ\text{C}$  の瓦斯の壓力低下の道は點線で示せる如く最初の等溫線より高くある。等溫曲線から與へられた表面に對する吸着熱を Clausius Clapeyron の式で計算して見ると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の被覆度が低い中は吸着熱は可なり高いが被覆度が高くなるにつれて

吸着熱は下り一定値を保つやうになる。

この高吸着熱によつて知ることは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に於て、 $\text{NH}_3$  分子に可なりの變化が起ることである。 $500^\circ\text{C}$  では反應系に可なり多量の  $\text{H}_2$  が見出されることより明かである。分解の機構は  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$  であらう。此の事實は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は鐵觸媒の安定剤なることを示さない。工業的アムモニア觸媒では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はアルミン酸加里として存するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  がアムモニアの吸着能に影響を及ぼすかどうか検べるために  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とアルミン酸加里の混合物を作つて見ると之では吸着力が減少すると共にアムモニアの吸着熱は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の時よりも少なくなる。

\* 本誌第十一卷(昭和十二年)紹介

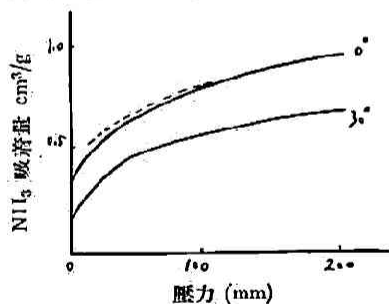


第二圖  
465°C に於ける  $\text{NH}_3$  の吸着等温圖

速度は増加する。

故に  $\text{K}_2\text{O}$  の作用は一方では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のアムモニア吸着の活性度の低下を來し、他方  $\text{H}_2$  の吸着速度を増大せしめる。

iii) 次に鐵によるアムモニア吸着について、不活性鐵觸媒に對するアムモニアの吸着は大ではなく、305°C ではアムモニアの分解が多少認められる。活性なる鐵觸媒では0°C に於てさへ、1瓦に對して0.5 $\text{cm}^3$  のアム



第四圖

モニアが一氣壓の下に於て吸着される。第四圖は0°C と30°C に於ける純鐵によるアムモニアの吸着等温式である。

アムモニア觸媒で Fe と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の吸着能の間に相互關係があるか否かは大切なことで、50% Fe~50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の吸着能は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より弱く、之は窒化物の分解が始る350°C 以上では特に著しく200~250°C まではアムモニア分解を伴ふ吸着がある。

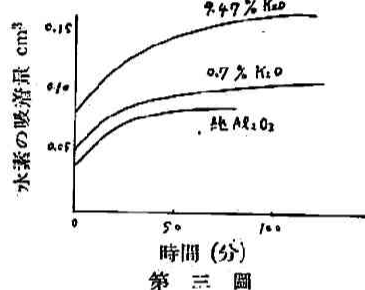
上述の事をまとめて見ると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が高い吸着熱を以つて可なり量のアムモニアを吸着することがわかつた。之は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を促進劑として用ひるアムモニア鐵觸媒では注意すべきことであつて、1%~2% の如き少量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が表面の安定化に充分であると云ふことは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は表面の鐵結晶の間に非常に緻密に分散し、表面を特別に覆ふものと考へられる。

之は Wickoff, Crittenden<sup>3)</sup>, Brill<sup>4)</sup>, Natasohn<sup>5)</sup> 等により X線研究によつても知られてゐる。又 Debye 寫眞に於ける酸化アルミニウムの構造線の現出しないことによりても知らる。この緻密な分布は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  との固溶體の生成によつて助成される。之は Kobosev, Jerofejev<sup>6)</sup> 等によつて觀察されてゐる。

さて、鐵の活性表面が Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の境界にあるとき、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響はこの邊境に於けるアムモニアの收着の増加を來すと考へられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む Fe による吸着が大きいのは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面に吸着された  $\text{NH}_3$  分子が  $\text{NH}_3$

ii) 併しこの方法では明かでないので第二圖の如く  $\text{K}_2\text{O}$  の量の異なるものに就き測定した。吸着能は  $\text{K}_2\text{O}$  の増加により可なり小となる。吸着平衡は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも非常に早く達する。脱着は低壓に於ても可逆的となる。吸着熱は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より小である。兎に角之の觸媒では表面の一部のみが  $\text{K}_2\text{O}$  によつて占められてゐることは明かである。この吸着能及び吸着熱の減少は  $\text{K}_2\text{O}$  量の變化によつて起ることは疑ひない。之をもつと確めるために  $\text{H}_2$  の吸着を検べて見ると第三圖となる。第三圖は540°C の初壓1.6mm に於ける  $\text{H}_2$  吸着を示すもので前と反對に  $\text{K}_2\text{O}$  の増加により吸着



第三圖

として分解されぬ期間が長いことによる。

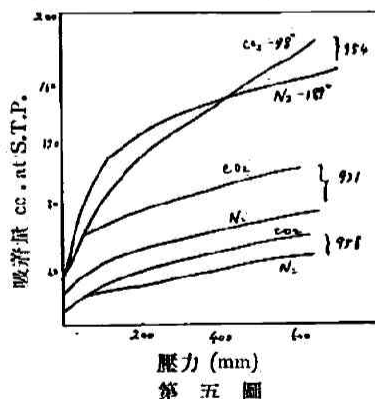
又工業用鐵觸媒の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層は一分子層であつて、鐵の中心は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面と直接接觸し、新しい活性中心を形成することが考へられる。

之は Ussatshew, Tarakanowa, Kamarow<sup>7)</sup> 等が  $\text{CO}$  が  $430^\circ\text{C}$  で  $10\text{cm}^3$  の工業用觸媒から  $9.8\text{cm}^3$  のアムモニアを置換したと云ふ研究からも證明される。何故なら  $\text{CO}$  は Adsorption Potential が低いために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に吸着したアムモニアを置換出來ぬ。又かゝる多量のアムモニアが  $\text{Fe}$  より來るとは考へられぬから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}$  との間の活性中心の共通な部分から來たに相違ないと考へられる。

次に  $\text{K}_2\text{O}$  の作用を考へて見るに、アムモニア合成に於て  $\text{K}_2\text{O}$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の吸着能及び吸着熱を低下せしめ、且つアムモニアの堆積を妨げて反應を助長せしめるものである。 $\text{K}_2\text{O}$  は被毒を防ぐ許りで無く、アムモニアの收量を特に高壓の時に高めるものである。 $\text{K}_2\text{O}$  は  $\text{Fe}$  の活性中心を作る上には關係ないが、特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のアムモニア吸着能に影響を與へる。故に  $\text{K}_2\text{O}$  の役目は特に高壓の時に現はれる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  による  $\text{H}_2$  の吸着では Positive な働きをする  $\text{K}_2\text{O}$  はアムモニア吸着に於ては negative な働きをする。

## 〔II〕 アムモニア合成觸媒の表面に於ける アルカリ助觸媒の蓄積

次にアムモニア合成の第3の構成分子たる  $\text{N}_2$  の吸着に對する  $\text{K}_2\text{O}$  の影響に關しては Emmett と Brunauer<sup>8)</sup> が研究してゐる。即ち  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  により活性化された  $\text{Fe}$  に於ける  $\text{N}_2$  の吸着量は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}$  に於けるよりも小さく、徐々に進行することがわかる。之は高温の等溫線に就いてであつたが、次に  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  の低温等溫線に就いて述べて見る。



第五圖

954	{	$\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$
	{	$\text{Al}_2\text{O}_3=10.2\%$
931	{	$\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$
	{	$\text{Al}_2\text{O}_3=1.3\%$
	{	$\text{K}_2\text{O}=1.59\%$
958	{	$\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$
	{	$\text{Al}_2\text{O}_3=0.35\%$
	{	$\text{K}_2\text{O}=0.08\%$

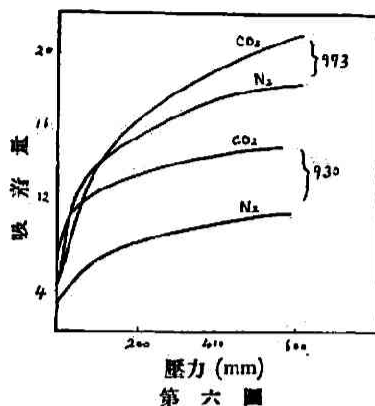
第五圖は  $-78.5^\circ\text{C}$  で吸着された  $\text{CO}_2$  の容積と、 $-183^\circ\text{C}$  で吸着された  $\text{N}_2$  の容積の比が  $\text{K}_2\text{O}$  で促進された觸媒が大きいと云ふことを示してゐる。

之から  $\text{CO}_2$  の吸着量の増加することは  $\text{CO}_2$  が加里分子と化學吸着するためであつて、之は鐵分子又は酸化物と一種の化合物を形成するらしい事實から加里分子は表面上に蓄積されることが結論された。

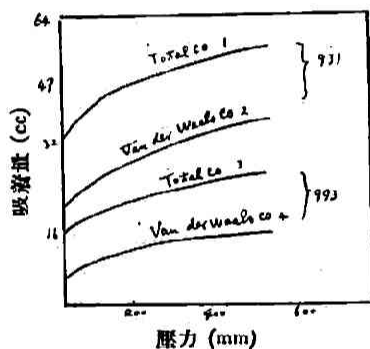
$\text{CO}_2$  が一分子層を形成し、各々のアルカリ分子が  $\text{CO}_2$  の一分子を吸着すると云ふ假定及び觸媒表面積の評価から、約 1% のアルカリは觸媒表面の約 70% を被覆する事がわかつた。

第六圖で純鐵觸媒(973)に於ける  $\text{CO}$  吸着は同温同壓に於ける  $\text{N}_2$  吸着の約 2 倍なることが認められた。 $-183^\circ\text{C}$  に於ける  $\text{CO}$  吸着の後  $-78^\circ\text{C}$  で眞空に引くと  $\text{CO}$  の物理的吸着は  $-183^\circ\text{C}$  に於ける  $\text{N}_2$  の吸着と匹敵することがわかつた。

即ち鐵觸媒では  $-183^\circ\text{C}$  で  $\text{CO}$  の化學吸着が速かに起る。之は眞空に引いても脱着されぬ。 $\text{CO}$  が表面の  $\text{Fe}$  原子に化學吸着をするとすれば、 $\text{CO}_2$  を多量に化學吸着する觸媒は  $\text{CO}$  は少



第六圖



第七圖

973 純鐵

930 { Fe-K<sub>2</sub>O cnt.  
K<sub>2</sub>O=.1.07%931 { Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
K<sub>2</sub>O=1.50%  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.3%

973 純鐵

量しか化学吸着しない筈である。  
之の逆も又成立するわけである。

第七圖は混合觸媒と純鐵との  
CO の全吸着と van der Waals 吸  
着を比較したものである。

“van der Waals CO” は-183°C  
で “total CO” の吸着量を測りて  
後 -78°C で30分真空に引いて後  
-183°C で測定したものである。  
2つの曲線の差異は 化学吸着をし  
た CO によるのである。

多量に CO<sub>2</sub> を化学吸着する混  
合觸媒は、CO は少量しか化学吸  
着せぬ。然るに純鐵觸媒では CO<sub>2</sub>  
は少量であるが CO は多量に化学  
吸着する。

今まで 不可逆的な CO と CO<sub>2</sub>  
の吸着を化学吸着と云つて來た。  
表面吸着が温度に敏感な緩慢なる  
表面反應であるとき “Activated  
adsorption” と云ふ名が Taylor<sup>9)</sup>

に依り着けられたがこの場合鐵觸媒による CO 及び混合觸媒による CO<sub>2</sub> の不可逆的な吸着  
は slow process でない。それは van der Waals 吸着と同じ位急速に起るもので化学吸着  
(Chemisorption) と云ふ名は性質を示すに好都合な名稱である。

さて、-183°C に於ける N<sub>2</sub> の吸着等温式により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe 又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Fe 觸媒は純鐵  
觸媒に比して廣い表面を持つことがわかる。

併し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Fe 觸媒は K<sub>2</sub>O の入らぬ觸媒の三分の一の面積しか持たぬ。勿論前者の  
方が高壓ではより活性である。この事から更に、K<sub>2</sub>O と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは夫々の有する性質よりは  
るかに活性なる新しい中心を生成すると思はれる。要するに -183°C で CO は觸媒の鐵原子上  
に化学吸着をした CO の一分子層をつくり、-78°C では CO<sub>2</sub> はアルカリに被覆された表面に  
化学吸着した CO<sub>2</sub> の層を作る。

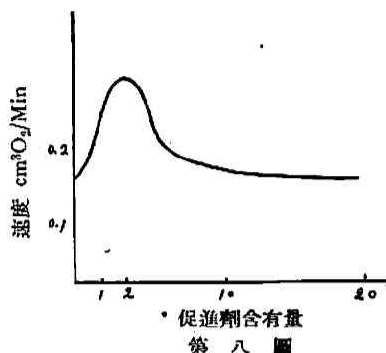
### 〔III〕 Block 及び Kobosew の研究<sup>10)</sup>

酸化鐵に対する促進劑として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分布に就いては、既に Kobosew<sup>11)12)13)</sup> により研究さ  
れ酸化鐵 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) の表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分子が強く且廣い範圍に吸着することを見てゐる。

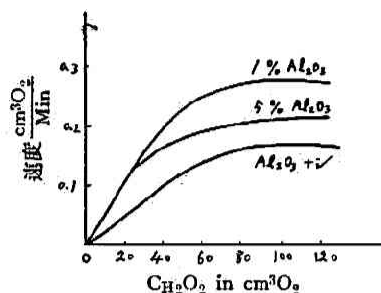
此の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面上の薄膜が酸化鐵觸媒作用に少なからざる影響を及ぼすことは明かである。

Block と Kobosew は之の關係について酸化鐵による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解速度より檢べてゐる。

第八圖は觸媒の活性度は一度最大點を経へ降下するを示してゐる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の適量は2% である。  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみの活性度は殆ど零なので H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解は問題にならぬ。反應中に觸媒の變化が



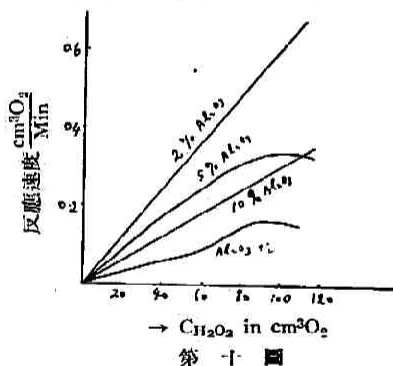
第八圖



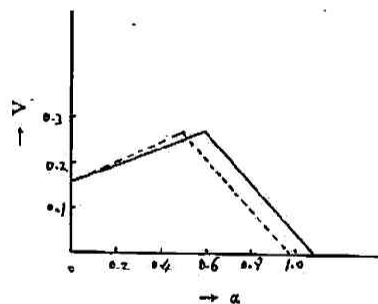
第九圖

起つたかどうか見るために、分解の終了後、前と同じ濃度になるだけ  $\text{H}_2\text{O}_2$  を入れ再び分解をさせて見る。こゝで起つた最初の分解速度と分解後の觸媒により再び行つた分解速度との曲線を比較して見ると、第九圖、第十圖を比較すると後者の反應速度は前者のより大きい。この反應速度の増加することは實驗中に觸媒の水和作用が起るためである。従つて第1次の反應に依つて出來た Sol が第2次の分解反應にも與ることになる。實驗後液體が赤褐色になり之を濾過し鹽酸で酸性にすると鐵イオンの反應をする。このコロイドは活性度を持つてをり最初分解後取り分けた液で反應させると固體觸媒による分解より速度が早いことがわかる。

解膠作用の時間が長く、解膠作用が終つた時の速度と濃度との關係は第十圖の如く直線的となる。この直線は固體觸媒によるものとゾル觸媒による速度との和を示すことになる。



第十圖



第十一圖

第十一圖は  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4} = \alpha$  と反應速度  $V$  との關係を示してゐる  $\alpha = 0.6$  は適度の活性度である。之はアルミン酸鐵の生成に適度な化學量である。即ち  $\alpha = 0.5$  に近くなつてゐる。

そこで次の重要な結論に達する。即ち第八圖に示す様に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が2%の如く少い側に反應速度の極大値を持つ觸媒は、表面に於ける促進劑の實際濃度に換算すると約50%である。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  の表面に於ける促進劑の等分子の含有量の位置は  $\alpha_{\text{wirk}} = 0.5$  に相當し第十一圖の點線であらはさる。

活性度の最初の昇りつゝある所は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の不足してゐる部分で Block は次の式を出してゐる。

$$V_1 = N_0[(1-2a)a_0 + a] \dots \dots \dots (1)$$

但し、 $N_0$  : 促進劑なしの觸媒表面に於ける  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中心の總量、 $a_0$  : 1個の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中心の活性度、 $a$  :  $(\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$  中心の活性度、 $\alpha$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による表面被覆度

(1) を書きかへて,  $V_1 = N_0[a_0 + a(a - 2a_0)] = N_0a_0 + a(N_0a - 2N_0a_0)$  とすると,  $N_0a_0$ ; 促進剤なしの觸媒の活性度, 之を  $A_0$  とす,  $N_0a$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の化合物の活性度  $V = 2A_{\max}$ . 故に上式は  $V_1 = A_0 + a(2A_{\max} - 2A_0)$  となる.

第十一圖で  $A_{\max} = 0.28$   $A_0 = 0.15$  故に  $\frac{N_0a}{N_0a_0} = \frac{2A_{\max}}{A_0} = \frac{0.56}{0.15} = \frac{a}{a_0} = 3.73$

故に  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  化合物の活性度は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分子の活性度の3.7倍になる. そこで曲線の初の部分の  $a$  と速度との關係は  $V_1 = 0.15 + 0.26a$  となる.

曲線の降下の部分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の過剰にある所で

$$V_2 = N_0a(1-a) = 0.56(1-a)$$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の促進作用は化合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面に出来るためであり, その化合物の活性度は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の3.7倍ある.

又 Kobosev と Wassiliew によれば, 結晶の原子間の距離が百分の1Å減少すると吸着された原子の衝突数は10倍に増加する.

又 Eyring と Sherman<sup>14)</sup> は活性化エネルギーは觸媒原子間の距離の變化に對して關係があると云ふことを述べてゐる.

又  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が同じ結晶系に屬し, その結晶格子が似てゐるので,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と表面に於て  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶がそれ自身分解することなしに, Characteristic の固相を作ると考へられる.

更に2%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の緊密な表面層を形成するために  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解にあたり,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に最大の促進作用を與へる.

又アムモニア合成に於ても之と大體一致す. 以上を大約すると, 表面に於て觸媒の活性なる化合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  をつくる適量は2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることを示し, 又實際に接觸觸媒作用をする表面に於ける  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の計算により化學量的關係に近くある.

全く類似したことが鐵觸媒上で  $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  に酸化する場合の Eckel<sup>15)</sup> の研究がある.

第一表

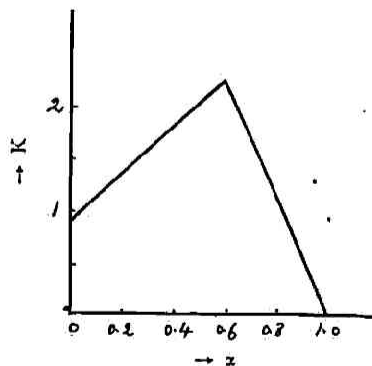
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$	K
0	0.00	0.89
7.1	0.56	1.31
8.1	0.59	2.27
15.2	0.74	1.40

第十二圖は第一表により描いたもので (茲に K は=速度恒數  $\alpha$  は被覆度(表面濃度)前と同様に K の最大値は  $\alpha$  が0.6の附近にある.

$$K(\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = 2K_{\max} = 4.54$$

そこで表面化合物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) の活性度は  $4.54/0.89 = 5$

純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の活性度の5倍にあたる.



第十二圖

#### [IV] 結 語

以上の研究結果を見るに餘り連絡もなく促進作用の機構について適確なる説明を得たとは思はれないが大體共通にして促進作用研究の資となるべき點をも一度擧げて見ると.



1) 純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  に於けるアムモニアの收着する温度は  $150^\circ\sim 500^\circ\text{C}$  であり  $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$  に於ける  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の吸着容量及び吸着熱は大きく、被覆度が増加すると吸着熱は低下する。

2) 觸媒表面に於けるアムモニア分子の活性化はアムモニアの大なる吸着容量に相當す。 $500^\circ\text{C}$  以上ではアムモニアは  $\text{H}_2$  と  $\text{NH}$  に分解す。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{K}_2\text{O}$  が混在すると吸着容量と吸着熱を低下す。

4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はアムモニアを吸着することによりアムモニア合成の動力學に抑制的影響を及ぼす。この有害な作用は  $\text{K}_2\text{O}$  の存在で減少される。

5)  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解に於てその速度は、2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加酸化鐵觸媒によるもの最も大にして之は被覆度が0.5~0.6附近にあることにより化合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成による促進作用と考へた。

昭和十二年七月十日物理化学雑誌會にて

## 文 獻

- 1) M. J. Kagan, N. W. Morozov u. O. M. Podurovskaja, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **5**, 491-508 (1936); 根岸, 本誌 **11**, 抄録 16 (昭和12年).
- 2) N. Nikitin, *Z. Anorg. Chem.*, **155**, 358 (1926).
- 3) Wilkoff, Crittenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2866, (1925).
- 4) S. Brill, *Z. Elektrochem.*, **38**, 669, (1932).
- 5) G. Natasohn, *ibid.*, **41**, 284 (1935).
- 6) N. Kobosev, B. Jerofejef, Kaverin u. Bogojavlenskaja, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **1**, 483 (1934)\*.
- 7) P. Ussatschew, W. Tarakanowa, *Z. Elektrochem.*, **40**, 647 (1934).
- 8) P. H. Emmett and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 35 (1934), **59**, 310 (1937); 根岸, 本誌 **11**, 抄録 15 (昭和12年).
- 9) Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578 (1931).
- 10) O. Bloch und N. I. Kobosew, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **5**, 417, (1936).
- 11) N. Kobosev, B. Jerofejef, S. Kaverin A. Bogojavlenskaja, *ibid.*, **1**, 483 (1934).
- 12) N. Kobosev, *ibid.*, **4**, 829 (1936).
- 13) A. Dubrowskaja u. N. Kobosev, *ibid.*, **4**, 841 (1936).
- 14) Eyring & Sherman, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
- 15) Eckel, *Z. Elektrochem.*, **39**, 807 (1933).